

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-034106

(43)Date of publication of application : 07.02.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/004

G03F 7/027

G03F 7/028

G03F 7/26

(21)Application number : 07-184065

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 20.07.1995

(72)Inventor : ITO HIROMITSU

OE YASUSHI

ICHIMURA KUNIHIRO

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION AND METHOD FOR POLYMERIZING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable compsn. propagating an acid in a large quantity under a small quantity of radiation having a chemical action and ensuring a remarkably increased rate of sensitization and to provide a method for polymerizing the compsn.

SOLUTION: A cationic addition-polymerizable compd. is combined with a photo-initiator for cationic polymn. generating Bronsted acid or Lewis acid which activates cationic polymn. under radiation having a chemical action and a substance newly generating such an acid from the generated acid to obtain the objective photopolymerizable compsn. ensuring a remarkably increased rate of sensitization. When a hybrid photopolymerizable compsn. is produced by combination with a radical-polymerizable compd., the rate of sensitization can further be increased.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) A photopolymerization nature constituent characterized by consisting Broensted acid generated from a compound in which cationic polymerization is possible, an optical initiator for cationic polymerization which generates Broensted acid or Lewis acid which activates cationic polymerization with (B) chemical action radiation, and optical (C) this initiator, or Lewis acid of an acid growth agent which newly generates an acid as a catalyst.

[Claim 2] A photopolymerization nature constituent characterized by the following (A) A polymerization nature monomer which has a compound in which cationic polymerization is possible, an optical initiator for cationic polymerization which generates Broensted acid or Lewis acid which activates cationic polymerization with (B) chemical action radiation, an acid growth agent which newly generates an acid for Broensted acid generated from optical (C) this initiator, or Lewis acid as a catalyst, and at least one or more ethylene nature unsaturated bonds in which the (D) radical polymerization is possible And a compound which generates a radical kind which makes generating of Broensted acid or Lewis acid which the optical (aforementioned B) initiator for cationic polymerization makes activate cationic polymerization with chemical action radiation, and coincidence activate a radical polymerization

[Claim 3] A photopolymerization nature constituent according to claim 1 or 2 which comes to contain sensitizing dye which carries out sensitization of the optical initiator for cationic polymerization which generates Broensted acid or Lewis acid which it has [Lewis acid] absorption to a light field, and activates cationic polymerization with (B) chemical action radiation, and is characterized by cationic polymerization being possible with chemical action radiation of a visible region.

[Claim 4] (A) A photopolymerization nature constituent according to claim 1 to 3 characterized by a compound in which cationic polymerization is possible being a compound which has an epoxy group.

[Claim 5] (A) A photopolymerization nature constituent according to claim 1 to 3 characterized by a compound in which cationic polymerization is possible being a vinyl ether compound.

[Claim 6] A polymerization method characterized by coming to carry out the polymerization of the photopolymerization nature constituent at a quick sensitization speed by heat-treating in 50 to 200 degrees C as only down stream processing after irradiating chemical action radiation at a photopolymerization nature constituent according to claim 1 to 5.

[Claim 7] A photopolymerization nature constituent characterized by having applied on a substrate sensitization liquid which dissolves in a solvent and it comes to prepare, having dried under existence of an acid with a high molecular compound which does not cause chemical reactions, such as decomposition or a polycondensation, and making a photopolymerization nature constituent according to claim 1 to 5 into the shape of a solid.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(10) 日本国特許庁 (1 P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-34106

(43) 公開日 平成9年(1997)2月7日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/004	5 0 3	G 0 3 F	7/004
	7/027			7/027
	7/028			7/028
	7/28			7/28
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)				
(21) 出願番号	特開平7-184065	(71) 出願人	00003183 凸版印刷株式会社	
(22) 出願日	平成7年(1995)7月20日	(72) 発明者	東京都台東区台東1丁目6番1号 伊藤 浩光 東京都台東区台東1丁目6番1号 株式会社社内 大江 博 東京都台東区台東1丁目6番1号 凸版印刷株式会社内 市村 國宏 神奈川県横浜市青葉区藤ヶ丘2-23-16 株式会社	

(54) 【発明の名称】 光重合性組成物及びその重合方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、少量の化学作用放射線でも多くの酸を増殖させて、感光速度を著しく向上した光重合性組成物及びその重合方法を提供する。

【解決手段】 カチオン付加重合可能な化合物と、化学作用放射線によりカチオン重合を活性化させるフレンスラップ酸若しくはルイス酸を発生するカチオン重合用光開始剤および発生した酸により新たに酸を発生する物質を組み合わせることで、感光速度が著しく向上した光重合性組成物であり、またラジカル重合を組み合わせたヘテリナリッドな光重合性組成物にすることでより感光速度の向上を可能とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カチオン重合可能な化合物と、

(B) 化学作用放射線によりカチオン重合を活性化させるフレンスラップ酸若しくはルイス酸を発生するカチオン重合用光開始剤と、(C) 該光開始剤より発生したフレンスラップ酸若しくはルイス酸を触媒として新たに酸を発生する酸増殖剤からなることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項2】 (A) カチオン重合可能な化合物と、

(B) 化学作用放射線によりカチオン重合を活性化させるフレンスラップ酸若しくはルイス酸を発生するカチオン重合用光開始剤と、(C) 該光開始剤より発生したフレンスラップ酸若しくはルイス酸を触媒として新たに酸を発生する酸増殖剤と、(D) ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する重合性モノマーを含有し、かつ前記(B) カチオン重合用光開始剤が化学作用放射線によりカチオン重合を活性化させるフレンスラップ酸若しくはルイス酸の発生と同時にラジカル重合を活性化させるラジカル重合を発生する化合物であることを特徴とする光重合性組成物。

【請求項3】 可視光領域に吸収を有し、かつ(B) 化学作用放射線によりカチオン重合を活性化させるフレンスラップ酸若しくはルイス酸を発生するカチオン重合用光開始剤を増殖する増感色素を含有してなり、可視領域の化学作用放射線によりカチオン重合が可能であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の光重合性組成物。

【請求項4】 (A) カチオン重合可能な化合物がエギシ基を有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の光重合性組成物。

【請求項5】 (A) カチオン重合可能な化合物がビニルエーテル化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の光重合性組成物。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5に記載の光重合性組成物に化学作用放射線を照射した後、唯一の処理工程として50℃から200℃の範囲で加熱処理することにより光重合性組成物を適い感光速度で重合させることを特徴とする重合方法。

【請求項7】 請求項1乃至請求項5に記載の光重合性組成物を、酸の存在下で分解あるいは重合後の化学反応を起こさない高分子化合物と共に溶媒に溶解して調製してなる感光液を基板上に塗布、乾燥して固形状としたことを特徴とする光重合性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体を構成する感光性材料であり、カチオン重合可能な化合物と、化学作用放射線によりカチオン重合を活性化させるフレンスラップ酸若しくはルイス酸を発生するカチオン重合用光開始剤および発生した酸により新たに酸を発生する

物質(以下、酸増殖剤と呼ぶ)とを組み合わせることで、より、化学作用放射線に対して高感度を示す光重合性組成物及びその重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、写真製版技術などに見られるように、顔料形成材料として、高分子材料を主成分とする感光性樹脂が広範囲にわたって用いられるようになった(山岡重夫、松永大樹編、「フォトポリマー・テクノロジ―」、日刊工業新聞社：1988年参照)。従来の感光性材料は、光開始剤(光重合開始剤)として芳香族ケトン化合物、ベンゾイン誘導体、芳香族キノン化合物などを用いたネガ型、あるいはノボラック樹脂とその溶剤樹脂としてジブチルケチンとを組み合わせたポジ型などがある。しかし、これらの光重合開始剤の感度は紫外線にしか感度を有さず、一般に可視光に対しては殆ど感光性を示さない。また、全体的にその感光速度は銀塩感光材料に比較するときわめて低く、その中でも高感度な感光性材料と言えども、銀塩感光材料が示す感光速度の千分の一程度であるのが現状である。

【0003】 一方、近年においては、レーザー技術の進歩に伴いレーザー駆動、フリンター回路基板、光ディスク、光メモリー、ホログラム、レーザーリソグラフィ用として用いるレーザー記録材料の開発が求められている。現在、安定な出力の得られるレーザー光源としては、アルゴン、ヘリウム-ネオン、YAG、さらに半導体レーザーなどがある。しかし、発光波長はいずれも約500nm以上であり、赤外光領域に及ぶものまであり、したがって、従来の感光性材料では不十分であり、より長波長まで分光増感でき、かつ高感度な感光性成分材料が求められている。

【0004】 これまでに、感光性材料の感光速度を向上させるための様々な試みがなされてきており、その一つにラジカル重合型の感光性材料がある。これは、光の作用で光開始剤が分解しラジカル種が発生することにより、多くのビニルモノマーを連鎖的に重合させるものである。この材料は、連鎖反応を利用するために感光速度の向上が期待されるとともに、種々の染料によって光開始剤を分光増感することで長波長化が期待されたため、最も広い増感対象とされてきた(特開昭62-31848号公報、特開昭63-278907号公報、特開昭63-180946号公報、特開昭63-278906号公報および特開昭63-278908号公報等)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、空気中の酸素と容易に反応して失活するラジカル種が成長種であるために、ほとんどの場合、十分な連鎖反応が完結することなく反応が停止し、またラジカル重合反応の進行とともに急激に形成される高分子ラジカル種内での種目構造のために、モノマーの拡散が抑制されて反応速度が急激に低下するなどの原因からラジカル重合型の感光

ができるが、これらに限定されるものではなく、また2種類以上を混合して用いても構わない。

【0022】上記のこれらカチオン重合用光増強剤のうち、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル (p-アミノ) ヨードニウム、ビス (m-ニトロフェニル) ヨードニウム、ビス (p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム、ビス (p-クロロフェニル) ヨードニウムなどのヨードニウムのジロロフ、ジロミド、あるいはオクタブ化塩、ヘキサフルオロオクタニウム塩、ヘキサフルオロアルセネート塩等のヨードニウム塩、およびトリアリールスルホニウム塩、トリアリールホスホニウム塩、酸アレーン錯体などは、同時にラジカル重合を活性化させるラジカル種を発生し、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1個以上有する重合性モノマーの重合を開始することができる化合物である。

【0023】さらに、本発明の成分 (C) 光増強剤より発生したブレンスラフト酸はいはルイス酸が触媒となり、新たに酸を発生する酸増強剤は、比較的強い酸の残基で置換された化合物であって、酸触媒の存在下で容易に脱離して新たに酸を発生する化合物である。すなわち酸触媒反応によって分解し、再び酸 (以下、一般式でZOHと記す。) を発生する、一反応で一つ以上の酸が増えており、反応の進行に伴って加速的に酸濃度が増加することにより、飛躍的に感光速度が向上する光重合性組成物を得ることができる。この発生する酸の強度は酸解離定数 (pKa) として3以下であり、さらに2以下であることが好ましい、これよりも弱い酸であれば、酸触媒による脱離反応を引き起こすことができない、このような酸触媒に用いられる酸としては、ジクロロ酢酸、ト

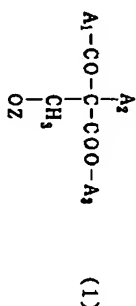
(5)

*リクロ酢酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、フェニルホスホン酸などを挙げることができる。

【0024】本発明の成分 (C) の酸増強剤の第1の具体例としては、一般式 (1) で表される有機酸エステル化合物を挙げることができる。

【0025】

【化1】

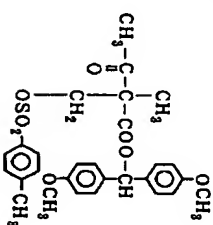


【0026】(式中、A₁ は炭素原子数 (C) 1から6までのアルキル基またはアリール基を示し、A₂ は炭素原子数 (C) 1から6までのアルキル基を示し、A₃ はビス (p-アルコキシフェニル) メチル基、2-アルキル-2-プロピル基、2-アリール-2-プロピル基、ジクロヘキシル基またはテトラヒドロピラニル基を示し、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示す。)

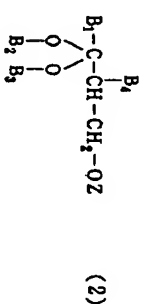
【0027】これらの化合物に酸が作用すると、エステル基が分解してカルボン酸となり、これがさらにカルボン酸を起すことにより酸 (ZOH) が脱離するものであり、具体的な例を以下に示す。

【0028】

【化2】



9

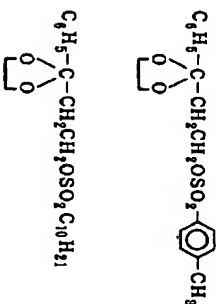


【0031】(式中、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、B₁ は炭素原子、アルキル基あるいはアリール基であり、B₂ およびB₃ はメチル基あるいはエチル基または両者でエチレンまたはプロピレン基を形成するものであり、B₄ は炭素原子またはメチル基を示す。)

【0032】これらの化合物は酸の作用でアセタールあるいはケタールが分解してβ-アルデヒドあるいはケトンとなり、これからZOHが容易に脱離する、具体的な例を以下に示す。

【0033】

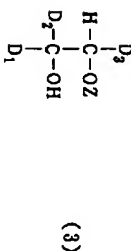
【化4】



【0034】第3の具体例は、一般式 (3) で表される有機酸エステルを挙げることができる。

【0035】

【化5】



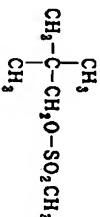
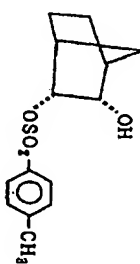
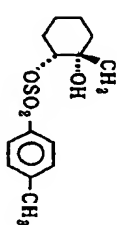
【0036】(式中、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、D₁、D₂ は炭素原子数 (C) 1から6までのアルキル基または両方が脂環状構造を形成するアルキレン酸、置換アルキレン残基を示し、D₂ は炭素原子、炭素原子数 (C) 1から6までのアルキル基またはアリール基を示す。)

【0037】これらの化合物は、酸触媒によって水酸基が脱離してカルボカチオンを形成し、水素移動を経てからZOHが発生するものと推定される。具体的な例を以下に示す。

【0038】

【化6】

(6)



【0039】第4の具体例は、一般式 (4) で表されるエポキシ環を有する有機酸エステルを挙げることができる。

【0040】

【化7】

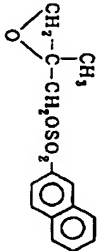
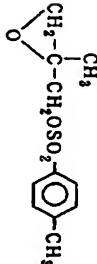


【0041】(式中、ZはpKaが3以下であるZOHで表される酸の残基を示し、Eは炭素原子数 (C) 1から6までのアルキル基またはフェニル基を示す。)

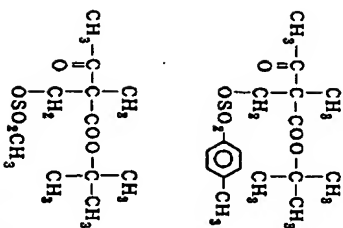
【0042】これらの化合物に酸が作用するとエポキシ環の開環が起こり、β-炭素にカチオンが形成され、水素移動の結果として有機酸が発生するものと推定される、具体的な例を以下に示す。

【0043】

【化8】



【0044】これらの化合物は酸が作用しない限り密重で安定に存在する。これらの化合物が酸触媒の存在下で分解するためには、一定以上の酸強度が必要となるが、pKaで3以下であり、さらに好ましくは2以下であることが望ましい、これ以上のpKa、すなわち、これ以上弱い酸であれば、酸増強剤の反応を引き起こすことができない。



【0029】第2の具体例としては、一般式 (2) で表されるアセタールまたはケタール基を持つ有機酸エステルを挙げることができる。

【0030】

【化3】

14
ロザボルツアリソ、4, 5, 9, 10, 14, 15,
19, 20-オクタジエンボルツアリソ、デトラキス
(3), 4-ジメトキシジエンル) ボルツアリソ、4,
5, 9, 10, 14, 15, 19, 20-オクタ (D-
メトキシジエンル) ボルツアリソやそれらの類、コハル
ト、ニツケル、亜鉛、白金、マダネツウムなどの金属腐
蝕体などが挙げられるがこれらに限定されるものではな
い。

【0053】その他には、(チオ) キサンテン系染料、
フスレニウム系染料、ヌグアリウム系染料、(チオ)

料などの上記光開始剤 (I) を増感する増感色素であれば用いることができる。

【0054】なお、これらの増感剤は使用目的によって光線と異なる紫外線の波長に合うように選択することができ、用途によってはこの波長以上を組み合わせて使用しても構わない。

【0055】本発明の第1の発明にかかると光重合性組成物は、上記したように (A) カチオン性加置可能な化合物と、(B) 化学用放射線によりカチオン重合を活性化させるブレンスチン酸若しくはリン酸を発生するカチオン重合開始剤および (C) 光開始剤より発生したブレンスチン酸若しくはリン酸が触媒となり、新たに酸を発生する酸増殖剤からなり、通常カチオン重合可能な化合物 (A) 100重量部に対して、カチオン重合用光開始剤 (B) を0.01から20重量部、さらに好ましくは、0.1から10重量部、および酸増殖剤 (C) を0.1から20重量部、さらに好ましくは1から10重量部添加して調製する、これらを均一に分散して重合させるために重合開始前に適量希釈液に溶解して用いて構わない、これらの組成物に化学放射線を照射し、酸を発生させる。つまり、加熱処理を施すことによって酸増殖剤の連続的な分解反応を促進させると共に、カチオン重合を引き起こすものもある。加熱条件は、感光エネルギー値および用いるカチオン重合用光開始剤の種類によって異なるが、50℃から200℃であり、さらに好ましくは80℃から150℃の範囲が適当である。これ以下の低値で加熱を行くと、長時間の加熱時間が必要となり実質的な感光速度の向上が見られない。また、時間的に、30秒以上さらに好ましくは2分以上の加熱時間が適当である。これ以下の加熱時間では重合が十分に完結しない場合がある。

【0056】また、上記の光重合性組成物に、(D) ラジカル重合可能なエチレン性低分子重合体を少なくとも1個以上含む重合性モノマーを添加して用いる場合である第2の発明にかかると光重合性組成物では、その添加量は通常カチオン重合可能な化合物 (A) 100重量部に対して、200重量部以下であることが好ましい。

【0057】さらに、本発明の光重合性組成物に可視光

を増成可能な色素を添加して可視領域の化学作用放射線によりカチオン重合させる場合、増成色素の添加量は通常カチオン重合可能な化合物 (A) 1.00 重量部に対して、0.1 から 1.0 重量部、さらに好ましくは 0.5 から 5 重量部の範囲で用いることができる。なお、増成色素の使用量は光重合性組成物の照射する化学放射線の透過率によって制限を受け、その透過率が 10% 以下になると全体的に酸の発生が抑制され、見かけの感光速度が低下する問題を有する。

【0058】 加えて、光重合性組成物を、酸の存在下で分解あるいは重合結合等の化学反応を起こさない高分子化合物と共に溶媒に溶解して調製してなる感光液を基板上に塗布、乾燥して固形状とすることができ、このような高分子化合物としては、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステルおよびそれらの部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチラート、メチルセルロース、エチルセルロース、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ-N-ビニルカルバミド、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル、ポリ酢酸/アクリル酸ビニル、ポリ酢酸/メタクリル酸ビニル、エチレン/酢酸ビニル共重合体およびスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の共重合可能なモノマーから成る共重合体とを挙げることができ、これらは、必要に応じて複数種類以上混合して用いても構わない。

【0059】 また本発明の光重合性組成物を酸の存在下で分解あるいは重合結合等の化学反応を起こさない高分子化合物と共に固形状として用いる場合、高分子化合物の添加量は、通常カチオン重合可能な化合物 (A) 1.00 重量部に対して、2.00 重量部以下であることが好ましい、これ以上の割合で用いると、カチオン重合可能な化合物の酸が抑制され、感光速度に悪影響を及ぼす問題を有する。

【0060】 本発明の光重合性組成物の硬化に使用する化学作用放射線の光源としては、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ヘリウム-カドミウムランプ、アルゴンランプ、クワトロンプ、ヘリウムネオンランプ等があるが、これらに限定されるものではない、なお、化学作用放射線の波長域は使用される光開始剤によって定まる。

【0061】 本発明の光重合性組成物によれば、少量の化学作用放射線の照射エネルギーによりカチオン重合用光開始剤の分解が起り、カチオン重合を活性化させるフレンスランプ等若しくはルイス酸を発生する。その後、適当な温度 (50℃～200℃) で適当な時間 (3

(9)

0 秒以上) 加熱することにより、酸増殖剤の連鎖的な分解で酸触媒の増加がねずみ算的に促進され、共に、酸触媒反応によってカチオン重合可能な化合物の重合が加速的に起こる。この結果、見かけの感光速度が促進され、と推測される。また、カチオン重合用光開始剤の分解によってフレンスランプ等若しくはルイス酸の発生と同時にラジカル重合を活性化させるラジカル種を発生する化合物を用いた場合、本発明の光重合性組成物に適当量のラジカル重合性モノマーを添加することでより一周の感光速度の向上が見られるものと思われる。さらに、増成剤の添加により可視領域の化学作用放射線による重合反応も可能となる。

【0062】

【実施例】 以下、具体的な実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。まず、本発明中で用いられる代表的な酸増殖剤の合成例を示す。

【0063】 (1) アセト酢酸tert-ブチルエステルをテトラヒドロフラン中水素化ナトリウムの存在下でヨウ化メチルと反応させて得られる2-メチル-3-アクトタンtertert-ブチルエステルを、エタノール中水素化カリウム存在下でホルマリンと反応させた、生成した2-ヒドロキシメチル-2-メチル-3-アクトタンtertert-ブチルエステルをジクロロメタン中トリエチルアミン存在下でp-トルエンホルミルクロライドと反応させて、2-メチル-2- (p-トリエンスホルミルクロキシ) -3-アクトタンtertert-ブチルエステル (CAG 1) を得る。

【0064】 (2) 上記のCAG 1と同様に、p-トルエンホルミルクロライドの代わりにメタンスホルミルクロライドを用いて、2-メチル-2-メタンスホルミルクロキシ-3-アクトタンtertert-ブチルエステル (CAG 2) を得る。

【0065】 (3) ジブテンを酢酸ナトリウムを触媒として2-ブチニル-2-ブチニルと反応させてアセト酢酸2-ブチニル-2-ブチニルエステルとした、これをCAG 1と同様にしてメチル化およびメチル化を行い、得られたヒドロキシメチル錯合体をp-トルエンホルミルクロライドと反応させて、2-メチル-2- (p-トルエンホルミルクロキシ) -3-アクトタン酸-2-ブチニル-2-ブチニルエステル (CAG 3) を得る。

【0066】 (4) CAG 3と同様に、p-トルエンホルミルクロライドの代わりにメタンスホルミルクロライドを用いて、2-メチル-2-メタンスホルミルクロキシ-3-アクトタン酸-2-ブチニル-2-ブチニルエステル (CAG 4) を得る。

【0067】 (5) 1-メチルシクロヘキセンを酸化オキシムの存在下で酸化して1-メチル-1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサンを得る。これをトリエチルアミンの存在下でp-トルエンホルミルクロライドと反応させ、

16

17

シス-1-メチル-1-ヒドロキシ-2- (p-トルエンホルミルクロキシ) ヘキサン (CAG 5) を得る。

【0068】 (6) ノルボルネンを酸化オキシムの存在下で酸化してノルボルナンジオールを得た。これをCAG 5と同様に、p-トルエンホルミルクロライドと反応させ、2-ヒドロキシ-3- (p-トルエンホルミルクロキシ) -エキソ-ピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン (CAG 6) を得る。

【0069】 (7) 1S- (-) -α-ピネンを酸化オキシムの存在下で酸化して1S- (-) -α-ピナンジオールを得た。これをCAG 5と同様に、p-トルエンホルミルクロライドと反応させ、2-ヒドロキシ-3- (p-トルエンホルミルクロキシ) - [1S, 1α, 2α, 3α, 5α] -2, 6, 6-トリメチルピシクロ [3. 1. 1] ヘプタン (CAG 7) を得る。

【0070】 (8) 2-メチル-3-ヒドロキシプロペンをトリフェニルホスフィンの存在下でtert-ブチルヒドロキシドで酸化して1, 2-エポキシ-2-メチル-3-ヒドロキシプロペンを得た。これをトリエチルアミンの存在下でp-トルエンホルミルクロライドと反応させて、1, 2-エポキシ-2-メチル-3- (p-トルエンホルミルクロキシ) プロペン (CAG 8) を得る。

【0071】 (9) ベンゾイル酢酸エチルエステルをエチレングリコールによってケタール化してから、水素化リチウムアルミニウムで還元して3-ブチニル-3, 3-エチレンジエポキシプロパノールとした。これをトリエチルアミンの存在下でp-トルエンホルミルクロライドと反応させて、1- (p-トルエンホルミルクロキシ) -3-ブチニル-3, 3-エチレンジエポキシプロパノール (CAG 9) を得る。

【0072】 <実施例1> ビスフェノールA型エポキシ樹脂エポキシ828 (酸化ジエポキシ社製) 10 0重量部、ジブチニル (p-ブチニルエポキシ社製) スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート5重量部および2-メチル-2- (p-トリエンスホルミルクロキシ) *

(10)

18

*シ) -3-アクトタンtertert-ブチルエステル5重量部を2-ブチノン50重量部に混合溶解し、ガラス基板に約5μmの膜厚になるように塗布、乾燥した。次に100W高圧水銀灯を用いて、露光を行った後、120℃で10分間加熱処理を施した。タルクの粉末を使用し表面がツツツリになるまでの最小露光量を求めた感度とした。8秒程度の露光で後の加熱処理によって硬化被膜が形成されたのに対し、比較例としての従来例2-メチル-2- (p-トルエンホルミルクロキシ) -3-アクトタンtertert-ブチルエステルを加えない組成物では70秒の光照射を必要とした。

【0073】 <実施例2-9> 実施例1における2-メチル-2- (p-トリエンスホルミルクロキシ) -3-アクトタンtertert-ブチルエステル (CAG 1) の代わりに、2-メチル-2-メタンスホルミルクロキシ (CAG 2)、2-メチル-2- (p-トルエンホルミルクロキシ) -3-アクトタンtertert-ブチルエステル (CAG 3)、2-メチル-2- (p-トルエンホルミルクロキシ) -3-アクトタンtertert-ブチルエステル (CAG 4)、シス-1-メチル-1-ヒドロキシ-2- (p-トルエンホルミルクロキシ) ヘキサン (CAG 5)、2-ヒドロキシ-3- (p-トルエンホルミルクロキシ) -エキソ-ピシクロ [2. 2. 1] ヘプタン (CAG 6)、2-ヒドロキシ-3- (p-トルエンホルミルクロキシ) - [1S, 1α, 2α, 3α, 5α] -2, 6, 6-トリメチルピシクロ [3. 1. 1] ヘプタン (CAG 7)、1, 2-エポキシ-2-メチル-3- (p-トルエンホルミルクロキシ) プロペン (CAG 8) および1- (p-トルエンホルミルクロキシ) -3-ブチニル-3, 3-エチレンジエポキシプロパノール (CAG 9) を用いる以外は実施例1と同様に、光重合性組成物を作製し、光重合性組成物の硬化までの最小露光量を調べた。これらの結果を実施例1を含めて表1に示す。

【0074】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
増成剤	CAG1	CAG2	CAG3	CAG4	CAG5
露光時間 (秒)	8	10	7	12	10
増成剤	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例
露光時間 (秒)	7	10	12	15	70

【0075】 <実施例10-18> 実施例1-9におけるビスフェノールA型エポキシ樹脂エポキシ828 (酸化ジエポキシ社製) 代わりにエポキシ化合物C Y-179 (日本チバガイギー社製：商品名) を用いる

以外は実施例1-9と同様に、光重合性組成物を作製し、光重合性組成物の硬化までの最小露光量を調べた。これらの結果を表2に示す。

【0076】

【表2】

